

10-
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

公開特許公報

(正)

特 許 願 ()

昭和49年2月12日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1 発明の名称

フィルムとの接着方法

2 発明者

住 所

大阪府門真市大字門真1048番地

氏 名

松下電工株式会社内
山本 繁夫

3 特許出願人

郵便番号 571

住 所

大阪府門真市大字門真1048番地

氏 名

(583) 松下電工株式会社

代表者

丹羽 正治

4 代理人

郵便番号 530

住 所

大阪市北区堂島上2丁目39番地(毎日産業ビル内)

氏 名

(6176) 弁理士 石田 長七

5 添付書類の目録

(1) 明細書	1 通
(2) 図面	1 通
(3) 委任状	1 通
(4) 願書副本	1 通

明 細 書

1 発明の名称

フィルムとの接着方法

2 特許請求の範囲

1, 2-ポリブタジエン類にグリシジル基含有の単量体と他のビュルモノマーの少なくとも一方をグラフト重合させてグラフト化1, 2-ポリブタジエン類を調整し、このグラフト化1, 2-ポリブタジエン類の脱溶媒を行ない、スチレン或いはその誘導体で粘度を調整せる樹脂溶液を用いフィルムと他の基材を接着するに際し、まずグラフト化合物を主として硬化させたのち、次いでスチレン或いはその誘導体を硬化させることを特徴とするフィルムの接着方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は1, 2-ポリブタジエン類にグリシジル基含有の単量体と他のビュルモノマーの少なくとも一方をグラフト重合させてグラフト化1, 2-ポリブタジエン類を調整し、このグラフト

①特開昭 49-107069

④公開日 昭49.(1974)10.11

②特願昭 48-17276

②出願日 昭48.(1973)2.12

審査請求 未請求

(全5頁)

庁内整理番号

6681 37

2102 48

⑤日本分類

25(5)L22

24(5)B621-Z1

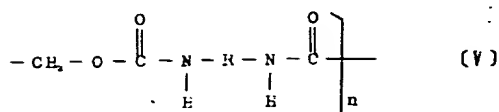
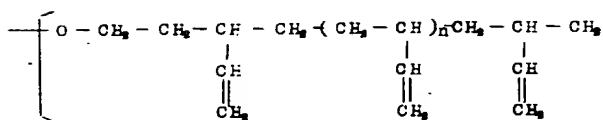
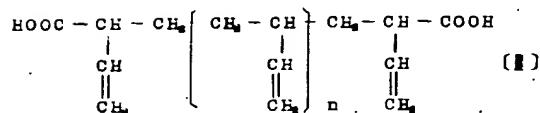
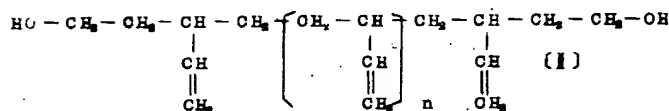
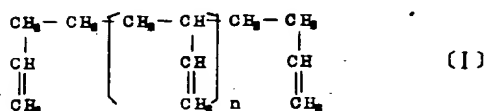
化1, 2-ポリブタジエン類の脱溶媒を行ない、スチレン或いはその誘導体で粘度を調整せる樹脂溶液を用いフィルムと他の基材を接着するに際し、まずグラフト化合物を主として硬化させたのち、次いでスチレン或いはその誘導体を硬化させることを特徴とするフィルムの接着方法に係り、その目的とするところはフィルムとフィルム或いはフィルムと他の基材を気泡しわ等がなくしかも均一で強固に接着し得るフィルムの接着方法を提供するにある。

一般にフィルムの接着には熱可塑性樹脂によるラミネート等が行なわれているが接着強度が比較的弱く均一な接着が困難であるため表面処理により接着強度を改善しなければならない場合が多く、また熱可塑性樹脂の場合耐熱性が劣る欠点がある。したがって耐熱性のある熱硬化性樹脂であるグラフト化1, 2-ポリブタジエン類(以降グラフト化合物と略称する)を用いフィルムの表面処理を行なうことなく均一で接着強度が大きい接着を行なうことは非常に有用である。しかしながらフ

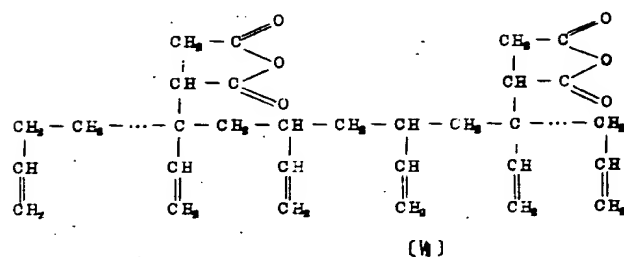
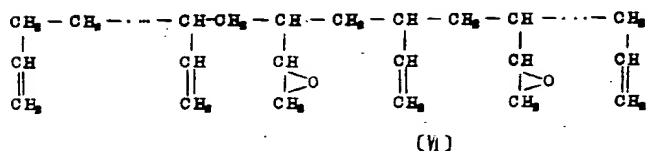
フィルムを他の基材に接着する場合、グラフト化物が溶媒を含むと加熱硬化の際に気泡やフィルムのしわ等が発生し良好な結果を得ることができない。したがってグラフト化物中の溶媒を除く必要があるが脱溶媒するとグラフト化物の粘度が上昇し実用に供しない。そのためスチレン、スチレン誘導体等を用い粘度を低下させたグラフト化物に重合触媒を添加して基材にコーティングしフィルムを貼合せたのち加熱硬化させる必要がある。しかしながらスチレン、スチレン誘導体等を用い粘度調整するためグラフト化物中のエポキシ基濃度の低下、スチレン、スチレン誘導体等の硬化による収縮率の増大、熱によるフィルムの収縮等によりフィルムと基材の接着力が極端に低下しさらに気泡、しわ等が発生しやすく、また常温硬化型の触媒を用いた場合については気泡、しわ等の発生はないが接着力が弱いという欠点があつた。

本発明者らは以上の点について種々検討した結果、フィルムと基材との接着が均一かつ良好でしかも気泡、しわ等が生じないフィルムの接着方法

を見出すことに成功したものであつて、以下詳細に説明する。まずグラフト化合物の製法について説明する。グラフト化合物はクリシジルメタクリレートと他のビニルモノマーを 1, 2-ポリブタジエン類にラジカル重合開始剤の存在下にグラフト重合させることにより得られる。本発明で用いる 1, 2-ポリブタジエン類とは 1, 2-ポリブタジエン（構造式〔I〕）、1, 2-ポリブタジエングリコール（構造式〔II〕）、1, 2-ポリブタジエンカルボン酸（構造式〔III〕）、1, 2-結合を主体としたスチレン-ブタジエン共重合体〔IV〕、1, 2-ポリブタジエングリコールとジイソシアナート類とを反応させて得られる下記構造式〔V〕のもの、1, 2-ポリブタジエン類のペンダント二重結合を酸化してエポキシ化したエポキシ化 1, 2-ポリブタジエン（構造式〔VI〕）、エポキシ基の硬化剤として有用なマレイン化 1, 2-ポリブタジエン（構造式〔VII〕）などである。



R : ジイソシアナート残基



勿論 (I)~(VI) はそれぞれを単独で用いても、2 種以上の混合物として用いてもよい。

以上に示した 1, 2-ポリブタジエン類は主鎖に結合した側鎖の形態で二重結合を有する。したがってこの二重結合にラジカル重合開始剤を用いて重合性モノマーをグラフトさせることが可能である。前記 (I)~(VI) のポリブタジエン類に対してグラフト重合に供する重合性モノマーとしてはグリシジアクリレート、グリシジルメタクリレート

が用いられ、これらと以下に例示する重合性モノマーが併用される。すなわち

(VI) スチレンおよびその誘導体

スチレン、核置換アルキルスチレン（メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、セーブチルスチレンなど）、核置換アルコキシスチレン（メトキシスチレンなど）、α-メチルスチレン、ハロゲン化スチレン（クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン）、ヒドロキシスチレン、アミノスチレンなど

(VII) アクリル酸とその誘導体

アクリル酸、アクリル酸エステル（アクリル酸メチルなど）、メタクリル酸、メタクリル酸エステル（メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなど）など

(VIII) アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど

これらのものは単に例示したものであり、本工程において利用されるモノマーが上記のものに限定される趣旨ではない。また以上例示のものの2

種以上の混合物も用いることができる。

しかし1, 2-ポリブタジエン類としてエポキシ化1, 2-ポリブタジエン〔VI〕を用いるときは、必ずしもグリンジルアクリレート、グリンジルメタクリレートを用いる必要はない。予めエポキシ基がエポキシ化1, 2-ポリブタジエンに含まれているからである。しかし必ず何れの種類の重合性モノマーをグラフト重合させる必要がある。このことにより得られるグラフト樹脂の硬化性を改良することができる。何れにせよ最初の硬化性樹脂としてはエポキシ基を含んでいればよいのである。

グラフト反応の際に用いられるラジカル重合開始剤を例示すると

(I) 有機過酸化物

ベンゾイルパーオキシサイド、メチルエチルケトンパーオキシサイド、セーブチルパーベンゾエート、ジセーブチルパーベンゾエート、クメンヒドロパーオキシサイド、ジクミルパーオキシサイドなど

(2) アソ化合物

アソビスイソブチロニトリルなど

本工程を実施するに際しては、まず前記1, 2-ポリブタジエン類と重合性モノマー類を反応容器にとりかつ重合開始剤を加えて芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）、塩素化炭化水素（四塩化炭素、エチレンクロライド、モノクロルベンゼン、クロロホルムなど）、環状エーテル化合物（ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、ケトン（アセトン、メチルエチルケトンなど）等の溶媒中でグラフト反応を行わせる。この場合必要に応じて重合促進剤（ジメチルアニリン、ジエチルアニリンなど）や連鎖移動剤（クロロホルム、四塩化炭素、アセトンなど）を加えてもよい。ラジカル重合開始剤の使用量は前記1, 2-ポリブタジエン類の0.1～1重量%の量を用いられるが、この使用範囲に限定する趣旨ではない。反応温度は50～100℃程度が適当であり、反応時間はほぼ1～20時間位が適当であるが、反応物の選択によつてはこの範囲外で行う必要の

生ずる場合もある。したがつてその都度反応条件は最も適当なものを選ぶべきである。

以上のようにして得られる生成物は溶媒を含むため完全に脱溶媒を行なう。しかしグラフト化合物は一般に粘度が高いため上記に掲げたスチレン或いはその誘導体を用い適当な粘度に希釈する必要があるが粘度強度からみて1, 2-ポリブタジエン類のグラフト化合物が50重量%以上であることが望ましく希釈剤としてはスチレンが特に有用である。以上のようにして得られたグラフト化合物にラジカル重合開始剤、必要とあらば助剤としてナフテン酸金属塩を添加する。ラジカル重合開始剤としてはベンゾイルパーオキシサイド、セーブチルパーベンゾエート、クメンヒドロパーオキシサイド、ジクミルパーオキシサイド、メチルエチルケトンパーオキシサイド等が適当である。またナフテン酸金属塩としてはナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガン等が適当である。溶媒は硬化温度によつて決まるが、J 15-K 6901と同じ装置を用いて第一段の硬化させたい温度における501値

を測定しS P I値が1.0以下になる触媒を選ぶことが望ましい。ここでS P I値は、

$$S P I 値 = \frac{\text{最高発熱温度} - 85^{\circ}\text{C}}{85^{\circ}\text{Cから最大発熱温度に達するまでの時間}}$$

を示すものである。S P I値が1.0以上の場合は最大発熱温度も高くかなり接着力が低下すると同時にフィルムが収縮によろしむ、希釈剤による気泡の発生等を生じる原因となりやすい。また逆にS P I値が小さすぎると第一段の硬化に時間がかかりすぎるのでS P I値は0.2~0.8位が特に有用である。次に触媒を添加したグラフト化物をフィルム或いはその他の基材にロールコート等で塗布し通常のラミネータを使用して貼合し硬化に供する。硬化温度はフィルムの種類によつて決るが第一段目の硬化は加熱した場合フィルムにしろが発生しない温度でグラフト化物が半硬化しフィルムと基材とを固定する迄の時間が5~10分位になる温度を選ぶのが望ましい。この時点の接着力は非常に強い。

第一段目の硬化温度あるいは常温で長時間放置

硬化温度迄あまり急激に温度上昇させるとしむ、気泡等が少し発生する場合もあるので注意する。フィルムとしてはポリエステルフィルム、ナイロンフィルム、ポリプロピレンフィルム等を用い得るが、ポリエステルフィルム同士、ポリエステルフィルムとアルミ箔、鉄板或いは銅箔等と接合に特に有用である。

次に本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

〔実施例1〕

遠隔冷却器、滴下漏斗、窒素カス導入管等を備えた反応容器に平均分子量が1000の1,2-ポリブタジエングリコール(Nisso, PBG-1000, 構造式[II]の化合物)100重量部(以下総て重量部)、トルエン50部を仕込み窒素カスを導入しながら110℃に加熱し攪拌した。次にトルイレンジイソシアナート8.41部をトルエン15部に溶解した溶液を10分で滴下しそのまま5時間加熱攪拌を続けウレタン化した。次にこのウレタン化1,2-ポリブタジエンの反応液

した場合グラフト化物の硬化はさらに進むが、この硬化が進みすぎるとフィルムと基材の接着力が次第に低下する。この時点で半硬化状態のグラフト化物を取り出して150℃以上の乾燥機中に放置すると、希釈剤として加えた希釈剤(例えばスチレン)は殆んど飛散して1,2-ポリブタジエン類のグラフト化物のみの重量にはほぼ等しくなり、この時点では希釈剤がまだ殆んど硬化していないことがわかる。

そこで第一段硬化後この半硬化状態のものをさらに高温で硬化させるがこの第二段目の硬化温度はフィルムが硬化したり、劣化する温度より少し低い温度(たとえば5~100℃低い温度)で硬化させることが望ましい。この温度における硬化時間はフィルムの強度があまり低下しなければ良い方がより一層接着力が完全になる。この第二段目の硬化時にはフィルムは1,2-ポリブタジエン類のグラフト化物と接合し固定されているのでしむになることもなくまた希釈剤も気泡の原因になるとは無いが、第一段目の硬化温度から第二段目の

100部、ベンゼン12.5部、メチルエチルケトン25.8部、ベンゾイルパーオキサイド0.4部を反応容器に仕込み窒素カスを導入しながら70℃に加熱しスチレン52部とグリシジルメタアクリレート18部を90分をかけて添加した。反応温度は適宜調節し70℃を超えないようにし5時間反応させたのち遠隔冷却器をリービッヒ冷却器に替え攪拌しながら系を徐々に減圧にし脱溶媒を行なった。内容物の温度は脱溶媒のため低下するが最終的には70℃に保ち減圧度を100mmHgにして1時間で完全に脱溶媒した。次にこの系を常圧に戻しスチレン48部を追加して攪拌し粘度3000cPのグラフト化物を得た。このグラフト化物100部にベンゾイルパーオキサイド2部、ナフテン酸コバルトの0.8部スチレン溶液0.5部を添加して混合した。次にこの液を添加したグラフト化物をロールコートを用いて厚さが40μで幅が40cmのアルミ箔上に30μの厚さでコーティングしマイラフィルムをラミネートした。このラミネートしたものを100℃の熱風乾燥機の中を

20分間かけて速しグラフト化合物を半硬化させてフィルムとアルミ箔とを接着固定した。これをさらに15分かけて160℃に温度上昇させ60分間硬化させ気泡、しわ等のない接着強度の大きな積層シート材料を得た。次に特性を示す。

№	硬化条件	剝離強度
1	100℃硬化直後	1.5~2.3 dy
2	100℃硬化後48時間放置	0.4~0.6 "
3	100℃20分、次いで160℃60分で硬化	※1.5以上
4	100℃、8時間で硬化	0.2~0.4 "
5	160℃、10分で硬化	しつ、気泡発生

※ 接着の境界面でフィルムが裂けるため測定不能

(剝離強度は幅が10mmの材料を垂直に引き取りオートグラフで測定。)

グラフト化合物の100℃におけるSP1値

$$SP1 = 0.60^{\circ}\text{C}/\text{sec}$$

№2のサンプルのフィルムを取り除いたものを160℃で60分間放置した時のスチレンの飛散量は初期重量に対し31%であつた。

表とフィルムの間がはがれる前にフィルムが接着境界面で裂け測定不能(1.5 dy以上)であり、またSP1は0.37℃/secであつた。

〔実施例3〕

実施例1と同じグラフト化合物100部に対し、エーチルパーベンソエイト2部を加えアルミ箔にロールコータで25μの厚さにコーティングし、セフィルム(テイジン)をラミネートして120℃、60分間で半硬化したのち60分間かけて170℃まで温度を上昇させ30分間で硬化させてしわ、気泡のない材料を得た。この材料の最終剝離強度はフィルムが接着境界面で裂け測定不能(1.5以上)であり、またSP1値は0.32℃/secであつた。

〔実施例4〕

実施例1のグラフト化合物をスチレン濃度が50%になるようにし、他は実施例1と全く同様にしてしわ、気泡のない材料を得た。この材料の最終剝離強度はフィルムが接着境界面より裂け測定不能であり、またSP1値は0.52であつた。

〔比較例1〕

実施例1と同じグラフト化合物と同じ方法を用いて密着硬化用の基板として用いられるエーチルパーベンソエイト2部とテフテン牌コバルト0.6%溶液(SPI値が1.0以上の溶液)を用いて100℃、20分で硬化させたのち160℃でさらに1時間硬化させた。しかして得られた積層シート材料は最終剝離強度が0.2~0.4 dy、SPI値が2.3℃/secであり、またしわ、気泡等の発生が見られた。

〔実施例2〕

実施例1と同じグラフト化合物100部にエーチルパーベンソエイト2部、ベンソイルパーオキサイド1部を添加し、寸法が0.3×400×400mmの鉄板に50μの厚さでグラフト化合物をロールコータでコーティングし市販のフイロンフィルム(東レ)を貼合せた。次にこれを110℃、30分で半硬化させたのち10分間かけて150℃に温度を上昇させ60分間で硬化させてしわ、気泡のない材料を得た。この材料の最終剝離強度は鉄

△ 前記以外の発明者

住 所 大阪府門真市大字門真404番地

松下電工株式会社内

氏 名 佐 田 孝 三

住 所 同 前
氏 名 佐 田 孝 三